



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 80103194.9

㉑ Int. Cl.³: C 08 G 79/04, C 08 G 63/62,
C 08 G 63/68

㉒ Anmeldetag: 09.06.80

㉓ Priorität: 22.06.79 DE 2925208

㉔ Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.01.81
Patentblatt 81/1

㉖ Erfinder: Schmidt, Manfred, Dr., c/o Mobay Chemical Corporation, New Martinsville West Virginia 26 155 (US)
Erfinder: Bottenbruch, Ludwig, Dr., Wöhlerstrasse 5, D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: Freitag, Dieter, Dr., Hasenheide 10, D-4150 Krefeld 1 (DE)
Erfinder: Nouvertné, Werner, Dr., Scheiblerstrasse 95, D-4150 Krefeld (DE)

㉗ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT NL

㉘ Verfahren zur Herstellung von aromatischen thermoplastischen Polyphosphonatcarbonaten sowie neue Polyphosphonatcarbonate.

㉙ Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen, thermoplastischen Polyphosphonatcarbonaten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Diphenole mit Diarylcarbonaten und Phosphonsäurediarylestern in Gegenwart basischer Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 80 und 340°C und Drücken zwischen 600 mm Hg und 0,1 mm Hg unter Inertgasatmosphäre umsetzt sowie die erfindungsgemäß erhältlichen Polyphosphonatcarbonate.

EP 0 0 2 1 2 1 6 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen-Bayerwerk
PS/W-c

Verfahren zur Herstellung von aromatischen thermoplastischen Polyphosphonatocarbonaten sowie neue
Polyphosphonatocarbonate

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen, thermoplastischen Polyphosphonatocarbonaten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Diphenole mit Diarylcarbonaten und Phosphonsäurediarylestern in Gegenwart basischer Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 80°C und 340°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 320°C und Drücken zwischen 600 mm Hg und 0,1 mm Hg, vorzugsweise zwischen 350 mm Hg und 1,0 mm Hg unter Inertgasatmosphäre umsetzt, wobei das Molverhältnis von Diarylcarbonat zu Phosphonsäurediarylester zwischen 5 zu 95 und 95 zu 5, vorzugsweise zwischen 15 zu 85 und 85 zu 15 liegt, und das Molverhältnis der Diphenole zu der Summe der Diarylcarbonate und Phosphonsäure-diarylester zwischen 0,91 und 0,99, vorzugsweise bei 0,93 bis 0,97 liegt, und man am Ende der jeweiligen Polykondensation den basischen Katalysator neutralisiert.

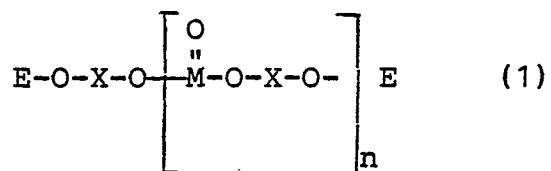
Die jeweilige Reaktionszeit liegt je nach dem angestrebten Molekulargewicht und der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 20 und 5 Std., vorzugsweise zwischen 15 und 7 Std..



Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyphosphonato-carbonate sollen Zahlenmittelmolekulargewichte \bar{M}_n (gemessen membran-osmo-metrisch in Dioxan als Lösungsmittel) von mindestens 11000, vorzugsweise von 11000 bis 200000 und insbesondere von 20000 bis 80000 haben.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyphosphonato-carbonate lassen sich außerdem durch relative Lösungsviskositäten η_{rel} von 1,20 bis 2,00, vorzugsweise von 1,24 bis 1,40 charakterisieren (η_{rel} gemessen bei 25°C in Konzentrationen c von 0,5 g pro 100 ml CH_2Cl_2).

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyphosphonato-carbonate entsprechen vorzugsweise der Formel (1)



worin

E H oder $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{M}-\text{O}-\text{Ar}}{\text{---}}}$ ist, wobei Ar ein Arylrest, mit vorzugsweise 6 bis 14 C-Atomen, der unsubstituiert oder durch $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppen und/oder durch F-, Cl- oder Br-Substituenten substituiert sein kann, wobei die Zahl der Substituenten von 1 bis 5 liegt, insbesondere Phenyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkylsubstituiertes Phenyl und/oder halogensubstituiertes Phenyl ist,

O O O
" " "
M das Bindeglied -C- oder -P- ist, mit

5 R = C_1-C_{12} Alkyl,
 C_2-C_{12} Alkenyl,
 C_6-C_{30} Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl,
 C_7-C_{30} Arylalkyl oder C_8-C_{30} Arylalkenyl, wobei
die Arylgruppe gegebenenfalls substi-
tuiert sein kann, durch 1-5 C_1-C_4' -Alkyl-
gruppen und/oder 1-5 Halogenatome wie
F, Cl oder Br;

10 wobei das Verhältnis der Bindeglieder -C- und -P-
R
" " O O

im Mittel jeweils zwischen 5:95 und 95:5, vorzugsweise zwischen 15:85 und 85:15 liegt, X der Rest eines Diphenols ist und worin

15 n der mittlere Polymerisationsgrad ist, der aus den jeweiligen Molekulargewichten \bar{M}_n (Zahlenmittel) von mindestens 11000, vorzugsweise von 11000 bis 200000 und insbesondere von 20000 bis 80000 der Polyphosphonatocarbonate resultiert.

20 Die Arylreste R können ebenfalls C_1 - C_4 -alkylsubstituiert und/oder halogensubstituiert sein.

Als Halogensubstituenten kommen in allen Fällen beispielsweise F, Cl oder Br in Frage.

25 Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyphosphonatocarbonate können jeweils sowohl auf einheitlichen Diphenol-Resten X als auch auf verschiedenen, also 2 oder mehr als 2 verschiedenen Diphenolresten aufgebaut sein.

Als Diphenolreste X kommen vorzugsweise solche mit 6 bis 30 C-Atomen in Betracht, die außerdem noch Schwefel oder Sauerstoff als Heteroatome enthalten können, und wiederum durch C₁-C₄-Alkyl und/oder durch 5 Halogen substituiert sein können. Geeignete Diphenolreste X sind beispielsweise Phenyle, Diphenyle, Alkylen-bis-phenyle, Alkylen-bis-phenyle, Cycloalkylen-bisphenyle, Cycloalkylen-bis-phenyle, Thio-bis-phenyle, Oxi-bis-phenyle, Sulfonyl-bis-phenyle, 10 Carbonyl-bis-phenyle oder Naphthylen, die jeweils durch C₁-C₄-Alkyl und/oder durch Halogen wie F, Cl oder Br substituiert sein können.

Die nach dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhaltenen Polyphosphonatocarbonate sind Thermoplaste 15 hoher Brandwidrigkeit und Zähigkeit, die ohne thermische Schädigung in technisch gebräuchlichen Verarbeitungsaggregaten wie Spritzgußmaschinen und Extrudern verformbar sind. Die besonders bevorzugten halogenfreien Spezies der allgemeinen Struktur (1) sind ebenfalls 20 Thermoplaste hoher Brandwidrigkeit, die den Nachteil der erschwerteten Verarbeitbarkeit brandwidriger, halogenhaltiger, hochmolekularer Polycarbonate nicht aufweisen (siehe US-PS 3 334 154).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch 25 die erfindungsgemäß erhältlichen Polyphosphonato-carbonate, die im Gegensatz zu den bekannten des Standes der Technik keine sauren "Phosphor-Endgruppen" also speziell keine HO-P Struktur, insbesondere keine

O
" "
HO-P-O- Strukturen enthalten.
|
R

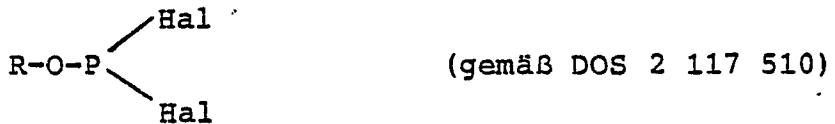
Bislang erfolgte die Herstellung von Phosphonatopolycarbonaten ausschließlich unter Verwendung der entsprechenden Phosphonsäuredihalogenide, insbesondere Dichloride. (Siehe dazu US-PS 3 378 523, BE-PS 610 954,
5 GB-PS 1 025 422, DAS 1 199 499, FR-PS 1 402 407 bzw. BE-PS 670 960).

Derartig hergestellte Produkte sind jedoch thermisch nicht stabil und daher technisch bedeutungslos. (Vergleiche auch Veröffentlichung von H.S. Kolesnikow et al.
10 in Hochmolekulare Verbindungen (russisch) ., A 9, Nr. 10, Seiten 2246 bis 2249 (1967), insbesondere Seite 2249).

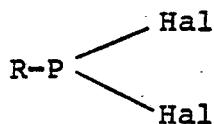
Darüber hinaus besitzen diese Herstellungsverfahren den Nachteil, daß nach beendeter Synthese die Phasentrennung von organischer Phase und wäßrig-alkalischer
15 Waschphase schwierig ist (Mulmschichtbildung im Separator).

Bekannt ist auch (DOS 2 117 509), dem Polycarbonat geringe Mengen an Phosphoniten der Formel $R-P(-OR)_2$ zuzusetzen zum Zweck der thermischen Stabilisierung des Polycarbonats.

20 Bekannt ist auch, Phosphorigsäureesterdihalogenide der Formel



oder Phosphonigsäuredihalogenide der Formel

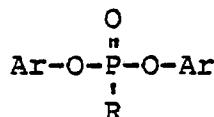


(gemäß DOS 2 117 176)

in geringen Mengen bei der Polycarbonatherstellung mitzuverwenden, um die Polycarbonate thermisch zu stabilisieren.

- 5 Bekannt ist auch, Phosphortrihalogenide bei der Poly-
carbonatherstellung mitzuverwenden. Die erhaltenen Co-
polycarbonatphosphite sind jedoch nur bei gleich-
zeitigem Zusatz von Epoxiden thermisch stabil.
(DOS 2 040 251).

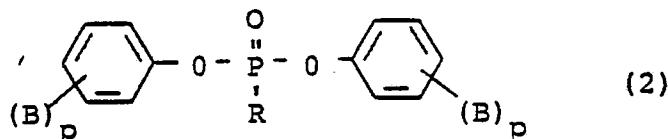
10 Erfindungsgemäß geeignete Phosphorsäure-diarylester des
Typs



worin

Ar und R die für Formel (1) genannte Bedeutung haben,

- 15 sind beispielsweise solche der Formel (2)



- mit R = C_1-C_{12} Alkyl,
 C_2-C_{12} Alkenyl,
 C_6-C_{30} Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl,
20 C_7-C_{30} Arylalkyl oder C_8-C_{30} Arylalkenyl, wobei
die Arylgruppe gegebenenfalls substi-

tuiert sein kann durch 1-5 C₁-C₄-Alkylgruppen und/oder 1-5 Halogenatome wie F, Cl oder Br;

mit B = 5 eine C₁-C₄ Alkylgruppe und/oder F, Cl oder Br

und mit p = 0 oder eine ganze Zahl von 1-5.

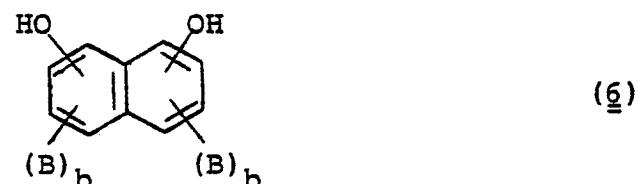
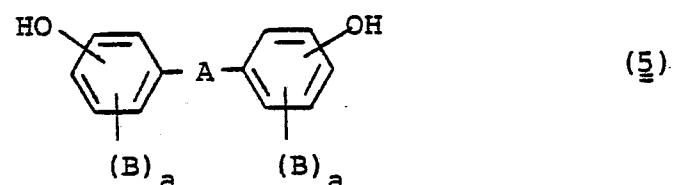
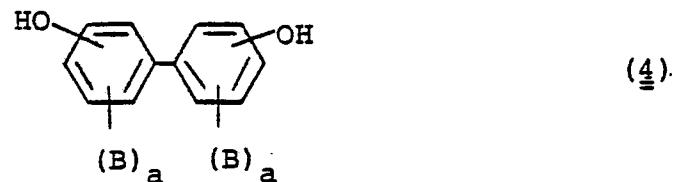
Besonders bevorzugt werden halogenfreie Alkyl- und Arylphosphonsäurediphenylester; insbesondere bevorzugt wird Methylphosphonsäurediphenylester und Phenylphosphonsäurediphenylester.
10

Weitere Beispiele für erfindungsgemäß geeigneten Phosphonsäure-diarylester sind
15 Cyclohexylphosphonsäurediphenylester,
Äthylphosphonsäurediphenylester,
2-Phenyl-äthylphosphonsäurediphenylester,
Butylphosphonsäurediphenylester und
Isopropylphosphonsäurediphenylester.

0021216

- 8 -

Geeignete Diphenole des Typs HO-X-OH, worin X vorzugsweise 6 bis 30 C-Atome ~~hat~~ , sind beispielsweise die der folgenden Formeln (3) bis (6)



Le A 19 605

mit B = eine C_1 - C_4 Alkylgruppe und/oder F, Cl oder Br,
a = 0 oder eine ganze Zahl von 1-4 und
b = 0 oder eine ganze Zahl von 1-3,

5 wobei A eine C_1 - C_8 -Alkylen, C_2 - C_8 -Alkylen, C_5 - C_6 -Cyclo-
alkylen, C_5 - C_6 -Cycloalkylen, $-SO_2-$, $-CO-$, $-O-$ oder
-S- bedeuten kann.

10 Bevorzugt werden aromatische Dihydroxyverbindungen der
Struktur (3), (4) und (5) wie Hydrochinon, 4,4'-Di-
hydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenyloxid, 4,4'-Di-
hydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Sulfonyldiphenol und Bis-
(4-hydroxyphenyl)-alkane und -cycloalkane wie 2,2-Bis-
(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-
15 propan (= Bisphenol-A), 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-
hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxy-
phenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-
propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

20 Besonders bevorzugt werden 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-
Sulfonyldiphenol, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid und 2,2-Bis-(4-hydroxy-
phenyl)-propan (Bisphenol-A).

25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen
hochmolekularen thermoplastischen aromatischen Poly-
phosphonatocarbonate können durch den Einbau geringer
Mengen, vorzugsweise von Mengen zwischen 0,05 und
3,0 Mol % (bezogen auf 100 Mol % eingesetzter aro-

matischer Dihydroxyverbindungen) an 3 oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit 3 oder mehr als drei phenolischen Hydroxyverbindungen verzweigt sein. Als dreifunktionelle Verzweigungs-
5 komponente können ebenfalls Triarylphosphate wie beispielsweise Triphenylphosphat in Mengen zwischen 0,05 und 3,0 Mol % (bezogen auf 100 Mol % des eingesetzten Gemisches aus Diarylcarbonat und Phosphonsäurediaryl-ester) einkondensiert werden, wodurch das resultierende
10 aromatische Polyphosphonatocarbonat durch Phosphorsäureestergruppen verzweigt wird.

Einige der verwendbaren Verbindungen mit 3 oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan und 1,4-Bis-(4,4"-dihydroxytriphenyl-methyl)-benzol.
15
20

Erfindungsgemäß geeignete Diarylcarbonate des Typs
25 Ar-O-C(=O)-O-Ar, worin Ar die für Formel (1) genannte
Bedeutung hat, sind beispielsweise

Diphenylcarbonat oder
Di-(p-tolyl)-carbonat.
Insbesondere wird Diphenylcarbonat bevorzugt.

5 Gemäß dem erfundungsgemäßen Verfahren werden jeweils
Gemische aus 5 bis 95 Mol-% an Diarylcarbonaten mit
95 bis 5 Mol-% an Phosphonsäurediarylestern jeweils
mit 91 bis 99 Mol-%, insbesondere mit 93 bis 97 Mol-%
an Diphenolen in Anwesenheit von 10^{-7} bis $2 \cdot 10^{-4}$ Mol,
insbesondere von $7 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ Mol (bezogen auf
10 1 Mol Diphenol), eines basischen Katalysators bei
erhöhter Temperatur unter Einleiten von Inertgas,
vorzugsweise von Stickstoff, und bei verminderter Druck
zur Reaktion gebracht.

15 Außer Stickstoff sind noch als Inertgase Kohlendioxid
und Helium verwendbar.

Als geeignete basische Katalysatoren können verwendet
werden:

20 Alkoholate der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle wie
Natriummethylat oder Calciummethylat,
Natrium-, Kalium- oder Lithiumphenolate,
Natrium-, Kalium- oder Lithiumsalze der Diphenole
der Formeln (3) bis (6),
Hydride der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle wie
Lithiumhydrid, Natriumborhydrid oder Calciumhydrid,
25 Oxide der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle wie
Lithiumoxid, Natriumoxid und/oder Bariumoxid,
Amide der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle wie

Natriumamid und Calciumamid sowie basisch reagierende Salze der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle organischer oder anorganischer Säuren wie Natriumacetat, Natriumbenzoat oder Natriumcarbonat. Bevorzugt werden Alkali-
5 phenolate wie Natriumphenolat eingesetzt.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Phosphonsäurediarylester mit den Diphenolen und Diaryl-carbonaten in Anwesenheit der genannten Menge der erwähnten basischen Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 80
10 und 340°C, insbesondere zwischen 100 und 320°C, umgesetzt und unter Abdestillieren der flüchtigen aromatischen Monohydroxyverbindungen bei erhöhter Temperatur, im Vakuum und unter Einleiten von Stickstoff, so lange zur Reaktion gebracht, bis der gewünschte Kondensationsgrad
15 erreicht ist, was durch Probenentnahme festgestellt werden kann.

Die Neutralisation der basischen Katalysatoren kann mit beliebigen basenbindenden Substanzen erfolgen, wobei im Normalfall exakt stöchiometrische Mengen zur
20 Neutralisation notwendig sind.

Geeignete basenbindende Substanzen sind beispielsweise Dialkylsulfate wie Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Säurechloride wie Benzoylchlorid und Chlorameisensäureester wie Phenylchlorameisensäureester, womit der basische Katalysator in der Polymerschmelze
25 gegen Reaktionsende neutralisiert werden kann. Die gebildeten flüchtigen organischen Neutralisationsprodukte werden im Vakuum durch Abdestillieren aus

der Schmelze entfernt. Nach Neutralisation des Katalysators kann die Umesterung noch im begrenztem Maße zur Erreichung eines gewünschten Molekulargewichtes weitergeführt werden.

- 5 Nach Beendigung der Polykondensation wird die gebildete Schmelze des Polyphosphonatocarbonats in bekannter Weise in Granulate oder direkt in geformte Gebilde wie Filme, Fasern oder Borsten übergeführt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen 10 aromatischen Polyphosphonatocarbonate lassen sich im Schmelzfluß ohne thermische Schädigung zu geformten Gebilden hoher Wärmeformbeständigkeit verarbeiten und zeigen eine hervorragende Brandwidrigkeit sowie gute mechanische Eigenschaften.
- 15 Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyphosphonatocarbonate sind löslich in Methylenchlorid, 1,1,2,2-Tetra-chlorethan, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, Chloroform, 1,1,2-Trichlorethylen, Dioxan und Hexamethylen-phosphortriamid (HMPT), mit Ausnahme der Polyphosphonatocarbonate 20 der Struktur (1), in denen X der Thio-bis-phenylen-Rest ist.

- Den erfindungsgemäß erhältlichen aromatischen Polyphosphonatocarbonaten können außerdem die für Polycarbonate üblichen Materialien wie Pigmente, anti-statische Mittel, Formtrennmittel, thermische Stabilisatoren, Ultraviolettlichtstabilisatoren und verstärkende Füllstoffe zugemischt werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen thermoplastischen aromatischen Polyphosphonatcarbonate können bei 240° bis 320° extrudiert und zu Prüfkörpern ausgeformt werden.

- 5 Die Prüfung der Wärmeformbeständigkeit erfolgte durch Messung des Vicat-Erweichungspunktes VSP gemäß DIN 53 460 oder ISO/R 75. Die Prüfung des Verhaltens bei Schlagbeanspruchung erfolgte sowohl durch Messung der Schlagzähigkeit a_n nach Charpy gemäß DIN 53 453 oder nach ASTM D 256 als auch durch Messung der Kerbschlagzähigkeit a_k nach Charpy gemäß DIN 53 453 oder ASTM D 256. Die Härtemessung erfolgte durch Messung der Kugeldruckhärte HK gemäß DIN 53 456. Die Prüfung der mechanisch-elastischen Eigenschaften erfolgte durch Spannungs-Verformungsversuche wie durch Messung des Biege-E-Moduls gemäß DIN 53 457, durch Messung des Zug-E-Moduls gemäß DIN 53 457, durch Messung der Reißfestigkeit σ_R , der Reißdehnung ϵ_R , der Streckfestigkeit σ_s und der Streckdehnung ϵ_s gemäß 10 DIN 53 455/1968 oder ASTM D 638.
- 15
- 20

Die Prüfung des Brandverhaltens erfolgte sowohl durch Messung des O₂-Index gemäß ASTM D 2863-70 als auch durch Messung der Nachbrennzeit gemäß dem UL-Test (Subj. 94).

- Hierbei werden Teststäbe mit den Abmessungen:
25 127 x 12,7 x 1,6 mm (1/16") und 127 x 12,7 x 3,2 mm (1/8") dem Testverfahren gemäß Underwriters Laboratories, Inc. Bulletin 94, Verbrennungstest zur Klassifizierung von Materialien, unterworfen.

Gemäß diesem Testverfahren wurden die so geprüften Materialien entweder mit UL-94 V-O, UL-94 V-I und UL-94 V-II klassifiziert, und zwar auf der Basis der mit den 10 Proben erhaltenen Ergebnisse. Die Kriterien 5 für jede dieser V-Klassifizierungen gemäß UL-94 sind kurz wie folgt:

UL-94 V-O Das durchschnittliche Flammen und/oder Glühen nach Entfernung der Zündflamme soll 5 Sekunden nicht überschreiten und keine der Proben soll 10 Teilchen abtropfen, die absorbierende Baumwolle entzünden.

UL-94 V-I Das durchschnittliche Flammen und/oder Glühen nach Entfernung der Zündflamme soll 25 Sekunden nicht überschreiten und keine der Proben soll 15 Teilchen abtropfen, die absorbierende Baumwolle entzünden.

UL-94 V-II Das durchschnittliche Flammen und/oder Glühen nach Entfernung der Zündflamme soll 25 Sekunden nicht überschreiten und die Proben tropfen flammende Teilchen ab, welche absorbierende Baumwolle 20 entzünden.

Weiterhin wurde ein Teststab, der mehr als 25 Sekunden nach Entfernung der Zündflamme brannte, nicht nach 25 UL-94 klassifiziert, sondern derselbe wurde nach den Standardbedingungen der vorliegenden Erfindung als "brennt" bezeichnet. Die Vorschrift UL-94 erfordert weiterhin, daß alle Teststäbe eines Versuchs die je-

0021216

- 16 -

weilige V-Bewertung erfüllen müssen, anderenfalls erhalten die 10 Teststäbe die Bewertung des schlechtesten Einzelstabes. Wenn beispielsweise 1 Stab mit UL-94 V-II bewertet wird und die anderen 9 Teststäbe mit 5 UL-94 V-O bewertet werden, dann erhalten alle 10 Stäbe die Bewertung UL-94 V-II.

Beispiel 1

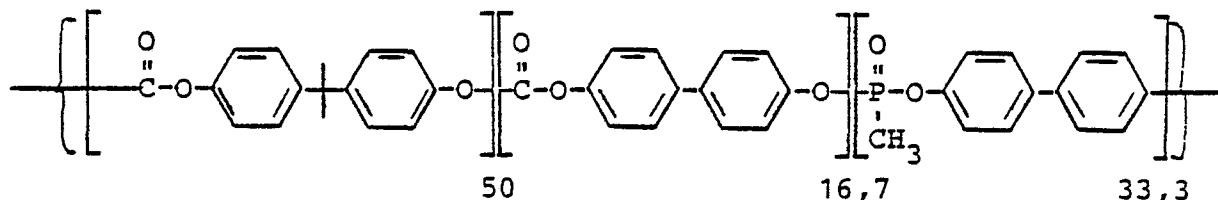
3592 g (16,79 Mol) Diphenylcarbonat,
2068 g (8,34 Mol) Methylphosphonsäurediphenylester,
2712 g (11,89 Mol) Bisphenol A,
5 2214 g (11,90 Mol) 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
7,6 g ($1,21 \cdot 10^{-2}$ Mol) 1,4-Bis-(4;4"-dihydroxytriphenyl-
methyl)-benzol und
0,2 g ($1,72 \cdot 10^{-3}$ Mol) Natriumphenolat

werden unter Stickstoff bei 230°C intensiv verrührt.
10 Anschließend wird innerhalb von 5 Stunden bei einer von 230° auf 280°C ansteigenden Temperatur und einem von 400 mbar auf 10 mbar allmählich absinkendem Druck über eine auf 100°C beheizte Kolonne Phenol abdestilliert. Man setzt die Reaktion nochmals 5 Stunden bei 290° bis
15 310°C und bei einem Druck von 0,3 mbar fort, wobei die Umdrehungszahl des Rührers auf einen konstanten Wert absinkt. Nach Belüften des Röhrautoklaven mit Stickstoff werden $0,266 \text{ g } (1,72 \cdot 10^{-3} \text{ Mol})$ Diethylsulfat zugegeben, 10 Minuten verrührt und nochmals 20 Minuten
20 im Vakuum destilliert. Dann lässt man das Polymer bei 300°C unter Stillstand des Rührers 1 Stunde absitzen und isoliert das Polymer anschließend durch Abspinnen unter Druck (ca. 10 atm) und Granulieren des Schmelzstranges, wobei man 5 kg eines hochmolekularen amorphen

5 Polyphosphonatcarbonats erhält mit einem Zahlen-
mittel-Molekulargewicht $\bar{M}_n = 17.000$ und einer relativen
Lösungsviskosität $\eta_{\text{rel}} = 1,327$ (gemessen bei 25°C in
einer Lösung von 0,5 g des Polymers in 100 ml Methylen-
chlorid), Phosphorgehalt = 4,5 %.

Die durch Differentialthermoanalyse (DTA) ermittelte
Glasübergangstemperatur T_g des Polymers aus Beispiel 1
beträgt $T_g = 147^\circ\text{C}$.

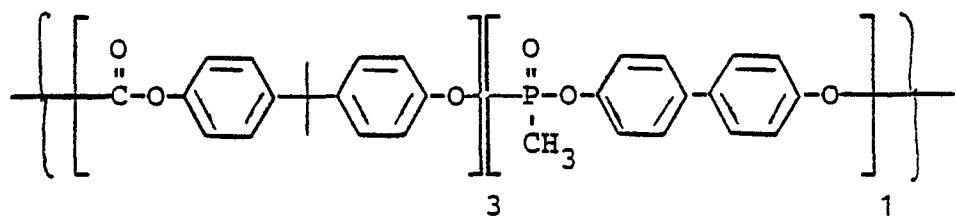
10 Eine mögliche theoretische Struktur des Polyphos-
phonatcarbonats gemäß Beispiel 1 ist folgende:



Beispiel 2

15 4020 g (18,79 Mol) Diphenylcarbonat,
1552 g (6,26 Mol) Methylphosphonsäurediphenylester,
4472 g (19,61 Mol) Bisphenol-A,
1108 g (5,96 Mol) 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
7,6 g ($1,21 \cdot 10^{-2}$ Mol) 1,4-Bis-(4,4"-dihydroxytriphenyl-
methyl)-benzol und
0,15 g ($1,293 \cdot 10^{-3}$ Mol) Natriumphenolat

20 werden analog der in Beispiel 1 geschilderten Verfahrens-
weise umgesetzt, wobei gegen Reaktionsende 0,202 g
($1,293 \cdot 10^{-3}$ Mol) Chlorameisensäurephenylester zur Neu-
tralisation des Natriumphenolats zugegeben werden.
Man erhält 5 kg eines Polyphosphonatcarbonats der
25 theoretischen Struktur



und mit folgenden Kenndaten:

$\bar{M}_n = 16200$

$\tau_{rel} = 1,323$

5 Phosphorgehalt = 3,1 %

$T_G = 148^\circ\text{C}$ (nach DTA)

Die folgende Tabelle beinhaltet die Brandwidrigkeitswerte, Wärmeformbeständigkeits-Prüfwerte, Schlagbeanspruchungs-Prüfwerte und Prüfwerte der mechanisch-10 elastischen Eigenschaften der gemäß den Beispielen 1 und 2 erhaltenen Polyphosphonatocarbonate.

Tabelle: Brandwidrigkeitswerte und mechanische Prüfwerte der aromatischen Polyphosphonatocarbonate gemäß den Beispielen 1 und 2:

Prüfung	Prüfnorm	Prüfwerte:	
		Beisp. 1	Beisp. 2
O ₂ -Index	ASTM D 2863-70	59 %	51 %
UL-Test (Subj. 94)		V-O (1/16")	V-O (1/16")
Vicat B-Temperatur	DIN 53 460	141°C	142°C
Schlagzähigkeit a _n	DIN 53 454	ungebrochen	ungebrochen
Kerbschlagzähigkeit a _k	DIN 53 453	20	22
Kugeldruckhärte HK	DIN 53 456	112 MPa	120 MPa
Biege-E-Modul	DIN 53 457	2300 MPa	2400 MPa
Zug-E-Modul	DIN 53 457	2400 MPa	2500 MPa
Streckfestigkeit σ_s	DIN 53 455	66 MPa	70 MPa
Streckdehnung ϵ_s	DIN 53 455	9 %	10 %
Reißfestigkeit σ_r	DIN 53 455	61 MPa	58 MPa
Reißdehnung ϵ_r	DIN 53 455	59 %	26 %
rel (nach Extrusion bei 300°C)		1,321	1,317

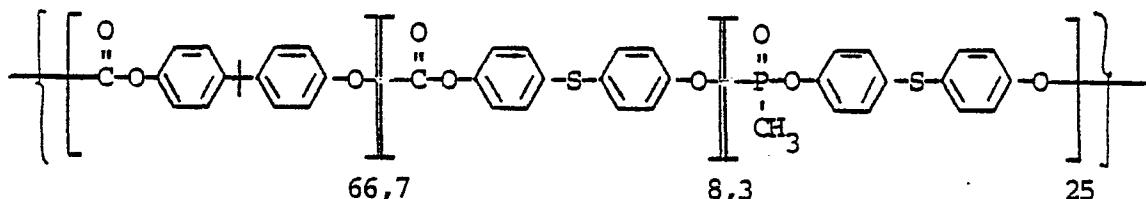
Weitere Beispiele der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten aromatischen Polyphosphonatocarbonate:

Beispiel 3

100,5 g (0,4696 Mol) Diphenylcarbonat,
 38,8 g (0,1564 Mol) Methylphosphonsäurediphenylester,
 0,15 g ($0,46 \cdot 10^{-3}$ Mol) Triphenylphosphat
 90,5 g (0,3969 Mol) Bisphenol-A,
 43,25 g (0,1984 Mol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid und
 5 mg ($0,431 \cdot 10^{-5}$ Mol) Natriumphenolat

werden analog der in Beispiel 1 geschilderten Verfahrensweise umgesetzt und am Reaktionsende mit 6,8 mg Chlorameisensäurephenylester neutralisiert.

Das resultierende Polyphosphonatocarbonat der theoretischen Struktur



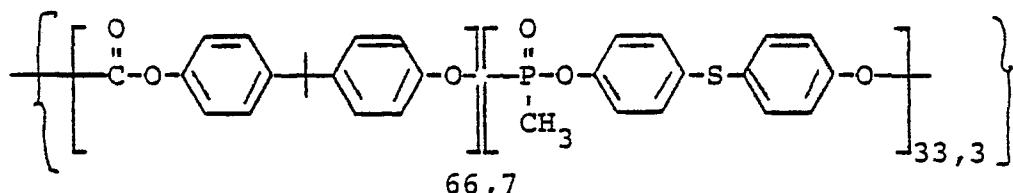
besitzt folgende Kenndaten:

15 η_{rel} = 1,345
 \bar{M}_n = 20.500
 P = 2,99 %; S = 4,11 %
 T_G = 124°C (nach DTA)

Beispiel 4

89,8 g (0,4196 Mol) Diphenylcarbonat
 51,7 g (0,2084 Mol) Methylphosphonsäurediphenylester,
 0,15 g (0,46·10⁻³ Mol) Triphenylphosphat
 5 90,5 g (0,3969 Mol) Bisphenol-A,
 43,25 g (0,1984 Mol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid und
 5 mg (0,431·10⁻⁵ Mol) Natriumphenolat

10 werden analog der in Beispiel 3 geschilderten Verfahrensweise umgesetzt. Das resultierende Polyphosphonatocarbonat der theoretischen Struktur



besitzt folgende Kenndaten:

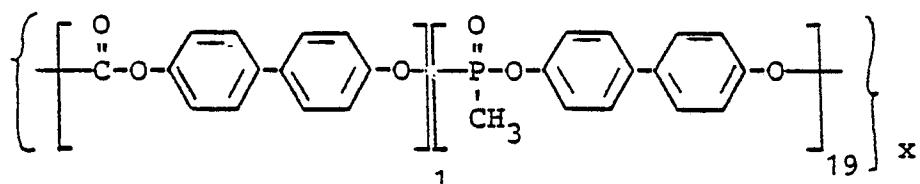
15 $\eta_{\text{rel}} = 1,420$
 $\bar{M}_n = 28\,700$
 $P = 2,93 \%$
 $S = 3,03 \%$
 $T_g = 120^\circ\text{C}$ (nach DTA)

Beispiel 5

155,1 g (62,54·10⁻² Mol) Methylphosphonsäurediphenylester

7,04 g ($3,29 \cdot 10^{-2}$ Mol) Diphenylcarbonat,
 113,6 g ($61,08 \cdot 10^{-2}$ Mol) 4,4'-Dihydroxydiphenyl und
 10 mg ($0,862 \cdot 10^{-5}$ Mol) Natriumphenolat

werden analog der in Beispiel 1 geschilderten Ver-
 5 fahrensweise umgesetzt und am Reaktionsende mit 13,5 mg
 Chlorameisensäurephenylester neutralisiert. Das re-
 sultierende Polyphosphonatcarbonat der Struktur



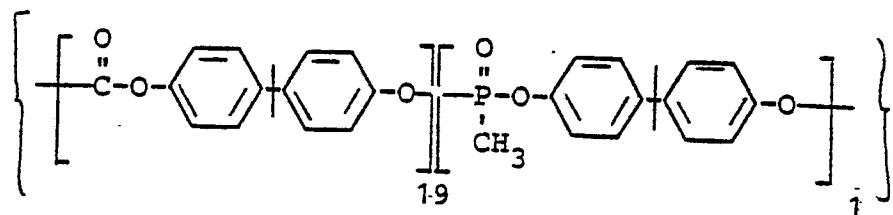
besitzt folgende Kenndaten:

10 rel = 1,293
 \bar{M}_n = 24.800
 P = 10,7 %
 T_g = 129°C (nach DTA)

Beispiel 6

15 133,8 g ($62,54 \cdot 10^{-2}$ Mol) Diphenylcarbonat,
 8,16 g ($3,29 \cdot 10^{-2}$ Mol) Methylphosphonsäurediphenylester,
 139,3 g ($61,08 \cdot 10^{-2}$ Mol) Bisphenol-A und
 5 mg ($0,431 \cdot 10^{-5}$ Mol) Natriumphenolat

werden analog der in Beispiel 3 geschilderten Ver-
 20 fahrensweise umgesetzt. Das resultierende Polyphosphonato-
 carbonat der Struktur

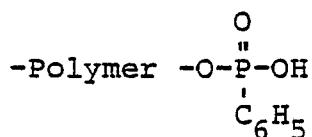


besitzt folgende Kenndaten:

5 η_{rel} = 1,316
 \bar{M}_n = 27.200
 P = 0,61 %
 T_g = 143°C (nach DTA)

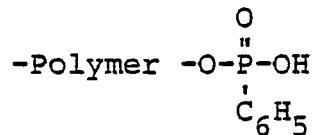
Vergleichsbeispiele

- a) Das gemäß Beispiel 1 der US-PS 3 378 523 hergestellte Polyphosphonatocarbonat besitzt eine relative Lösungsviskosität η_{rel} von 1,58, gemessen in 0,5 Gew.-%iger Lösung bei 25°C in Methylenechlorid, sowie 420 ppm der Phenylphosphonsäureesterstruktur



Ein aus diesem Polymer nach Extrusion bei 270°C erhaltenes Granulat besitzt eine η_{rel} von 1,21; daraus hergestellte Formkörper sind spröde und brechen leicht.

- b) Das gemäß Beispiel VIII der US-PS 3 378 523 hergestellte Polyphosphonatocarbonat besitzt eine relative Lösungsviskosität η_{rel} von 1,30 und 530 ppm Phenylphosphonsäureesterstrukturen

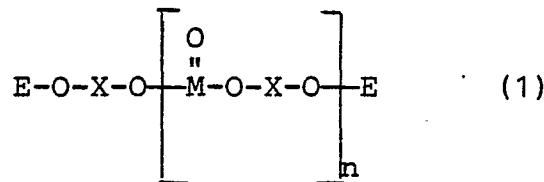


Ein aus diesem Polymer erhaltenes Granulat besitzt nach der Extrusion bei 270°C eine relative Lösungsviskosität von $\eta_{rel} = 1,17$.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen, thermoplastischen Polyphosphonatocarbonaten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Diphenole mit Diarylcarbonaten und Phosphonsäurediarylestern in Gegenwart basischer Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 80°C und 340°C und Drücken zwischen 600 und 0,1 mm Hg unter Inertgasatmosphäre umsetzt, wobei das Molverhältnis von Diarylcarbonat zu Phosphorsäurediarylester zwischen 5 zu 95 und 95 zu 5 liegt, und das Molverhältnis der Diphenole zu der Summe der Diarylcarbonate und Phosphorsäurediarylester zwischen 0,91 und 0,99 liegt, und man am Ende der jeweiligen Polykondensation den basischen Katalysator neutralisiert.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Temperaturen zwischen 100°C und 320°C durchgeführt wird.
3. Verfahren gemäß Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei Drücken zwischen 350 mm Hg und 1,0 mm Hg durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Diarylcarbonat zu Phosphorsäurediarylester zwischen 15:85 und 85:15 liegt.

5. Aromatische, thermoplastische Polyphosphonato-carbonate erhältlich gemäß Ansprüche 1 bis 4.
6. Aromatische, thermoplastische Phosphonato-carbonate der Formel (1)



worin

$\text{E} = \text{H}$ oder $-\text{M}-\text{O}-\text{Ar}$ ist, wobei Ar ein gegebenenfalls durch 1-5 C_1-C_4 -Alkylgruppen und/oder 1-5 F-, Cl- oder Br-Substituenten substituierter Arylrest ist, mit vorzugsweise 6 bis 14 C-Atomen,

M das Bindeglied $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-$ oder $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}-$ ist, wobei R

C_1-C_{12} -Alkyl, C_2-C_{12} -Alkenyl, C_6-C_{30} -Aryl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, C_7-C_{30} -Aralkyl oder C_8-C_{30} -Aralkenyl ist, wobei die Arylgruppe gegebenenfalls substituiert sein kann durch 1-5 C_1-C_4 -Alkylgruppen und/oder 1-5 Halogenatome wie F, Cl oder Br, und wobei das Verhältnis der Bindeglieder

$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-$ zu $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{P}}}-$ im Polyphosphonatcarbonat im Mittel

0021216

- 28 -

jeweils zwischen 95:5 und 5:95 liegt, worin
X der Rest eines Diphenols ist und worin n
der mittlere Polymerisationsgrad ist, der aus
jeweiligen Molekulargewichten M_n (Zahlenmittel)
von mindestens 11 000 resultiert.

5

Le A 19 605



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	FR - A - 1 402 407 (NAUTCHNO- ISSLEDOVATELSKY INSTITUT PLASTI- TCHESKICH MASS) + Gesamt + --	1,4-6	C 08 G 79/04 C 08 G 63/62 C 08 G 63/68
D	GB - A - 1 025 422 (GEVAERT PHOTO- PRODUCTEN N.V.) + Gesamt + --	1,4-6	
D	US - A - 3 378 523 (J.R. CALDWELL et al.) + Beispiele 1,2,7,8,11,12; Ansprüche 1-4, 8-14 + ----	1,4-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3) C 08 G 79/00 C 08 G 63/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p><input checked="" type="checkbox"/> X: von besonderer Bedeutung <input type="checkbox"/> A: technologischer Hintergrund <input type="checkbox"/> O: nichtschriftliche Offenbarung <input type="checkbox"/> P: Zwischenliteratur <input type="checkbox"/> T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze <input type="checkbox"/> E: kollidierende Anmeldung <input type="checkbox"/> D: in der Anmeldung angeführtes Dokument <input type="checkbox"/> L: aus andern Gründen angeführtes Dokument <input type="checkbox"/> Z: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<input checked="" type="checkbox"/> X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	WIEN	Abschlußdatum der Recherche 17-09-1980	Prüfer KALTENEGGER